



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 58 126.6

**Anmeldetag:** 12. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** Wacker-Chemie GmbH, München/DE

**Bezeichnung:** Alkinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen sowie deren Verwendung in vernetzbaren Massen

**IPC:** C 07 F, C 08 G, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. September 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the President of the German Patent and Trademark Office.

Wallner

## **Alkinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen sowie deren Verwendung in vernetzbaren Massen**

Die vorliegende Erfindung betrifft Alkinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung in durch Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung vernetzbare Siliconmassen sowie daraus hergestellte Formkörper.

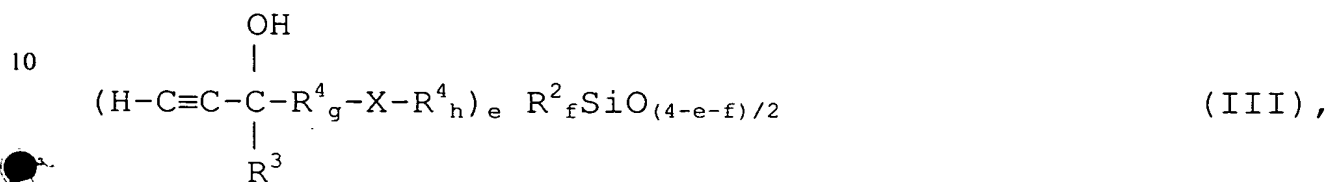
Additionsvernetzende Siliconmassen vernetzen durch Reaktion aliphatisch ungesättigter Gruppen mit Si-gebundenem Wasserstoff (Hydrosilylierung) in Gegenwart eines Katalysators, typischerweise einer Platin-Verbindung. Nach Vermischen der Komponenten wird zwar eine gebrauchsfertige Masse erhalten, doch weist diese nur eine eng begrenzte Topfzeit (=Verarbeitungszeit) bei Raumtemperatur auf, da die Vernetzungsreaktion bereits bei Raumtemperatur einsetzt. Dies macht einerseits eine sich rasch anschließende Verarbeitung erforderlich, andererseits auch ein häufiges Reinigen der Vorratsbehälter, Dosieranlagen, Verarbeitungsmaschinen etc., da das z.B. durch Rückvermischung oder Wandhaftung verbleibende Material schließlich vergelt. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, um mit sogenannten Inhibitoren ein vorzeitiges Einsetzen der Vernetzungsreaktion, die normalerweise auch bei Raumtemperatur abläuft, zu unterbinden. Möglichkeiten zur gezielten Einstellung (Verlängerung) der Topfzeit einer additionsvernetzenden Masse sind bekannt, z.B. durch die Verwendung von Inhibitoren, welche die Aktivität des Platinkatalysators bei Raumtemperatur erheblich herabzusetzen vermögen, wie beispielsweise Phosphorverbindungen in Kombination mit Peroxiden gemäß US-A-4,329,275 und Azodicarbonylverbindungen gemäß EP-A-490 523. Diese Art von Inhibitoren beruht darauf, dass „Platingifte“, wie Stickstoff-, Phosphor- bzw. Schwefelverbindungen der additionsvernetzenden Masse zugesetzt

werden. Damit lässt sich zwar die Topfzeit bei Raumtemperatur z.T. beachtlich verlängern, doch ist mit zunehmender Topfzeit auch eine nachteilige Beeinflussung des Vernetzungsverhalten untrennbar verbunden. D.h. die Vernetzungsgeschwindigkeiten nehmen auch bei erhöhten Temperaturen erheblich ab, was wiederum bedeutet, dass die Vernetzung länger dauert, wodurch wiederum die Fertigungskosten steigen.

Eine andere Art von Inhibitoren sind die organischen Verbindungen oder Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer  $-C\equiv C-$  Gruppe gemäß DE-B-1 669 965. Hierin werden u.a. Alkinyllalkohole und Alkinyloxysilane als Inhibitoren beschrieben. Diese haben den Vorteil, dass die Vernetzungscharakteristik bei erhöhten Temperaturen nicht so negativ beeinflusst wird, wie bei den zuvor erwähnten Inhibitoren, allerdings sind auch hier wieder entweder die Topfzeiten als Film an Luft und/oder im Bulk zu kurz oder die Vernetzungsgeschwindigkeit zu langsam. Außerdem haben die Inhibitoren, da es sich um monomere Verbindungen handelt, einen relativ niedrigen Siedepunkt und damit einen hohen Dampfdruck, so dass bereits während der Lagerung Inhibitor abdampfen kann und damit die Topfzeit negativ beeinflusst wird. Im US-A 5,945,475 wird nun die Verwendung eines Alkinyllalkohols in Kombination mit einem linearen Siloxan, welches Alkoxygruppen mit aliphatischen Dreifachbindungen enthält, beschrieben. Hier werden Alkinole mit Siloxanen derart umgesetzt, dass im Endprodukt keine freie Hydroxygruppe mehr vorkommt, da das Alkinol über die Hydroxygruppe an das Siloxan gebunden ist. Es handelt sich hierbei um Siloxane mit Alkinoxy-Gruppen. Nachteile sind, dass zweierlei Inhibitoren gemischt werden müssen und dass ein Inhibitor davon ein relativ flüchtiges monomeres Alkinol mit den oben beschriebenen Problemen ist und dass die Inhibierungswirkung der Alkinoxygruppen-haltigen Siloxane nur sehr schwach ist (siehe US-A 5,945,475, Vergleichsbeispiel 2). Dar-

aus resultiert, dass auch hier das Verhältnis von Topfzeit bei Raumtemperatur bzw. Dünnschichttopfzeit zu Vernetzungsgeschwindigkeit nicht optimal ist.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Alkinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel



15 wobei

**R<sup>2</sup>** gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom, Reste -OR<sup>5</sup> oder gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

**R<sup>3</sup>** gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom, Halogenatom, Reste -OR<sup>5</sup> oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

**R<sup>4</sup>** gleich oder verschieden sein kann und ein zweiwertiger organischer Rest ist,

**X** gleich oder verschieden sein kann und -O-, -S-, -OC(=O)-, -N(R<sup>6</sup>)- oder -N(R<sup>6</sup>)-C(=O)- ist,

**R<sup>5</sup>** gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

**R<sup>6</sup>** gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

**e** 0, 1, 2 oder 3 ist,

**f** 0, 1, 2 oder 3 ist,

**g** 0 oder eine ganze Zahl ist und

**h** 0 oder eine ganze Zahl bedeutet,  
mit der Maßgabe, dass die Summe  $e+f$  kleiner oder gleich 4 ist  
und die Organosiliciumverbindung mindestens eine Einheit der  
Formel (III) mit  $e$  verschieden Null aufweist.

5

Bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen kann es  
sich sowohl um Silane handeln, d.h. Verbindungen der Formel  
(III) mit  $e+f=4$ , als auch um Siloxane, d.h. Verbindungen ent-  
haltend Einheiten der Formel (III) mit  $e+f \leq 3$ . Vorzugsweise han-  
delt es sich bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindun-  
gen um Organopolysiloxane, insbesondere um solche, die aus Ein-  
heiten der Formel (III) bestehen.

P

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen von dem Begriff Or-  
ganopolysiloxane sowohl polymere, oligomere wie auch dimere Si-  
loxane mitumfaßt werden.

15

Falls es sich bei den Resten  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  um substituierte Koh-  
lenwasserstoffreste handelt, sind als Substituenten Halogenato-  
me, wie F, Cl, Br und J, Cyanoreste,  $-NR^6_2$ , O, S, N und P sowie  
Gruppen  $-OR^6$  bevorzugt, wobei  $R^6$  die oben dafür angegebene Be-  
deutung hat.

20

Beispiele für  $R^2$  sind die Beispiele wie sie für R und  $R^1$  unten  
aufgeführt sind.

25

Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $R^2$  um Wasserstoffatom,  
 $-OCH_3$ ,  $-OCH_2CH_3$  oder gegebenenfalls substituierte Kohlenwasser-  
stoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt  
um Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierte Kohlenwas-  
serstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere um  
den Phenyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl- und den Methylrest.

30

Beispiele für  $R^3$  sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert. Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Hep-  
 5 tylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopropyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste, ungesättigte Reste, wie der Ethinyl, Vi-  
 10 nyl-, Allyl-, 5-Hexenyl-, 7-Octenyl-, Cyclohexenyl- und Styrylrest, Arylreste, wie Phenylreste, o-,m-,p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, Aralkylreste, wie der Benzylrest und der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylethylrest.

15 Weitere Beispiele für  $R^3$  sind Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy-, Isopropoxy-, Butoxy- und Phenoxyreste.

Beispiele für halogenierte Reste  $R^3$  sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2',-Hexafluor-  
 20 isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $R^3$  um Wasserstoffatom, Rest  $-OR^5$  mit  $R^5$  gleich der obengenannten Bedeutung oder Kohlenwas-  
 25 serstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Wasserstoffatom, Hydroxyrest, Methoxyrest sowie Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Wasserstoffatom, den Methylrest, den Phenylrest und den Ethylrest.

30

Beispiele für  $R^4$  sind zweiwertige Reste, wie  $-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-C_6H_4-$ ,  $-CH(Ph)-CH_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,

$-(CH_2)_n-C_6H_4-(CH_2)_n-$ ,  $-(CH_2)_n-C_6H_4-C_6H_4-(CH_2)_n-$ ,  $-(CH_2O)_m-$ ,  $-OC(=O)-$   
 $(CH_2)_n-$ ,  $-(CH_2)_n-$ ,  $-(CH_2CH_2O)_m-$  und  $-(CH_2)_n-O_x-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O_x-$   
 $(CH_2)_n-$ , wobei  $x$  0 oder 1 ist,  $n$  und  $m$  gleiche oder verschiedene  
ganze Zahlen von 0 bis 10 sind sowie Ph gleich Phenylrest ist.

5

Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $R^4$  um zweiwertige organische  
Reste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um  
 $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-C_6H_4-$  und  $-CH(CH_3)-$ , insbesondere um  $-CH_2-$ ,  
 $C_6H_4-$  und  $-(CH_2)_3-$ .

10

Beispiele für Rest  $R^5$  sind die für  $R^3$  angegebenen Beispiele, wo-  
bei Wasserstoffatom und Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24  
Kohlenstoffatomen bevorzugt und Wasserstoffatom und der Me-  
thyl-, 2-Ethylhexyl- und Phenylrest besonders bevorzugt sind .

15

Beispiele für Rest  $R^6$  sind die für  $R^3$  angegebenen Beispiele. Be-  
vorzugt handelt es sich bei  $R^6$  um Wasserstoffatom und Kohlen-  
wasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders be-  
vorzugt um Wasserstoffatom und Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis  
20 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Wasserstoffatom, den Me-  
thyl- und den Ethylrest.

25

Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $X$  um  $-O-$ ,  $-OC(=O)-$  oder  
 $-N(R^6)-C(=O)-$  mit  $R^6$  gleich der obengenannten Bedeutung, wobei  
 $-O-$  besonders bevorzugt ist.

Bevorzugt handelt es sich bei  $e$  in Formel (III) um 0 oder 1.

Bevorzugt handelt es sich bei  $f$  in Formel (III) um 1, 2 oder 3.

30

Bevorzugt handelt es sich bei  $g$  um 0 oder eine ganze Zahl von 1  
bis 10, besonders bevorzugt um 1 bis 5.

Bevorzugt handelt es sich bei h um 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt um 0, 1 oder 3.

Falls es sich bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen um Organopolysiloxane handelt, haben diese bevorzugt eine Viskosität von 1,0 bis 30 000 000 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt von 5,0 bis 60 000 mm<sup>2</sup>/s, jeweils bei 25°C.

Bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen handelt es sich bevorzugt um solche, die nicht flüchtig sind und sehr niedrige Dampfdrücke aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen sind bevorzugt in flüssigen Polydimethylsiloxanen homogen löslich.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen sind  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})\text{R}^2_3\text{Si}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})_2\text{R}^2_2\text{Si}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})_3\text{R}^2\text{Si}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{O})\text{R}^2_3\text{Si}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{O})_2\text{R}^2_2\text{Si}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{O})_3\text{R}^2\text{Si}$ , wobei R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X, g und h die oben angegebenen Bedeutungen haben. Weitere Beispiele sind Organosilane mit einem Molekulargewicht von ca. 130 bis 2000 g/mol und mit X gleich O oder -OC(=O)-, wie  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{SiMe}_3$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{SiMe}_2-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SiMe}_3$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{OMe}$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SiMe}_2\text{OMe}$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{H})-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_2-\text{SiMe}_3$  und  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{H})-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SiMe}_3$  mit Me gleich Methylrest und Ph gleich Phenylrest.



Weitere Beispiele für die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen sind niedermolekulare Organosiloxane, wie  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , cyclische Polydimethylsiloxane, die  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})-\text{SiR}^2-$  oder  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})_2-\text{Si}$ -Gruppen enthalten oder höhermolekulare bis hochmolekulare lineare, verzweigte oder harzartige Polydimethylsiloxane mit endständigen  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2}$ -Gruppen und/oder kettenständigen  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})$ -Resten und Molekulargewichten von z.B.  $5 \cdot 10^2$  g/mol,  $10^3$  g/mol oder  $10^5$  g/mol (mittels NMR bestimmtes Zahlenmittel), wobei  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ , X, g und h die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen um niedermolekulare alkinolfunktionelle Oligosiloxane, cyclische Polydimethylsiloxane, die  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}^1-\text{R}^4_{\text{h}})-\text{SiR}^2-$  oder  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}^1-\text{R}^4_{\text{h}})_2-\text{Si}$ -Gruppen enthalten oder höhermolekulare lineare, verzweigte oder harzartige Polydimethylsiloxane, mit endständigen  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}^1-\text{R}^4_{\text{h}})\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2}$ -Gruppen und/oder kettenständigen  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}^1-\text{R}^4_{\text{h}})$ -Resten und Molekulargewichten von z.B.  $5 \cdot 10^2$  g/mol bis  $6 \cdot 10^4$  g/mol (mittels NMR bestimmtes Zahlenmittel) und  $\text{X}^1$  gleich  $-\text{O}-$  oder  $-\text{O}(=\text{O})-$  besonders bevorzugt um cyclische Polydimethylsiloxane, die  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}^1-\text{R}^4_{\text{h}})-\text{SiR}^2$ -Gruppen enthalten oder niedermolekulare oder höhermolekulare lineare, verzweigte oder harzartige Polydimethylsiloxane, mit endständigen  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}^1-\text{R}^4_{\text{h}})\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2}$ -Gruppen und/oder kettenständigen  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}^1-\text{R}^4_{\text{h}})$ -Resten und Molekulargewichten von z.B.  $5 \cdot 10^2$  g/mol bis  $2 \cdot 10^4$  g/mol (mittels NMR bestimmtes Zahlenmittel) und  $\text{X}^1$  gleich  $-\text{O}-$ , wobei  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ , X, g und h die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Die erfindungsgemäßen Alkinolgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen können nach beliebigen Methoden hergestellt werden.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen mit X gleich -O-, -S-, -OC(=O)-, -N(R<sup>6</sup>)- oder -N(R<sup>6</sup>)-C(=O)- und h gleich 0 durch Umsetzung von Si-Cl-Bindungen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, wie Chlorsilanen bzw. Chlorsiloxanen, mit Alkinolen der allgemeinen Formel



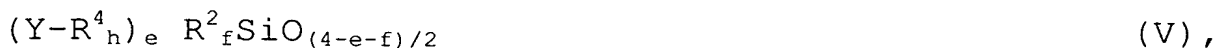
wobei R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X und g die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart von Basen, wie zum Beispiel Triethylamin, Pyridin oder Kaliumcarbonat, hergestellt (Verfahren 1). Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung wird dabei vorteilhafterweise das Alkinol der Formel (IV), gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, bei Temperaturen zwischen -50 und +50°C zuerst mit der Base versetzt und anschließend die Si-Cl-Bindungen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, gegebenenfalls ebenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, zugegeben.

Nach Beendigung der Reaktion wird vorteilhafterweise das Produkt vom Basen-Hydrochlorid und ggf. Lösungsmittel abgetrennt. Das Produkt kann, falls erwünscht, durch an sich bekannte Verfahren, wie durch Destillation, Umkristallisation oder Waschen mit Lösungsmitteln, gereinigt werden.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen mit X gleich O und h gleich Null vorzugsweise auch durch Umsetzung von Alkinolen der Formel (IV) mit X gleich O, also H-

$C\equiv C-C(OH)(R^3)-R^4_g-O-H$ , mit Organosiliciumverbindungen, welche OH- oder Organyloxy-Gruppen enthalten, gegebenenfalls in Gegenwart von sauren oder basischen oder metallhaltigen Katalysatoren, hergestellt werden (Verfahren 2). Auch können die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen durch Umsetzung von nicht funktionalisierten Organosiloxanen mit  $H-C\equiv C-C(OH)(R^3)-R^4_g-O-H$  in Gegenwart von sauren, basischen oder metallhaltigen Katalysatoren erhalten werden.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen mit X gleich -O-, -S-, -OC(=O)-, -N(R<sup>6</sup>)- oder -N(R<sup>6</sup>)-C(=O)- und h verschieden 0 durch Umsetzung von Alkinolen der allgemeinen Formel (IV) mit Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel



wobei Y gleich oder verschieden sein kann und F, Cl, Br, I, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Br oder -OSO<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> bedeutet sowie R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, e, f und h die oben dafür angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart von Basen, wie zum Beispiel Triethylamin, Pyridin, Kaliumcarbonat, Natriumhydrid oder BuLi, hergestellt (Verfahren 3). Dabei wird vorteilhafterweise das Alkinol der Formel (IV), gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, bei Temperaturen zwischen -100 und +50°C zuerst mit der Base versetzt und anschließend die Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (V), gegebenenfalls ebenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, bei Temperaturen zwischen -100 und + 150°C zugegeben.

Alternativ können die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen durch Umsetzung von Alkinolen der Formel



wobei Y, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und g eine der oben dafür angegebenen Bedeutungen haben, mit Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel



wobei X, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, e, f und h eine der oben dafür angegebenen Bedeutungen haben, hergestellt werden (Verfahren 4).

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen mit X gleich -O-C(O)- können zudem vorteilhaft durch Umsetzung eines Säurechlorids oder Disäurechlorids mit einem Alkohol in Gegenwart von Basen erhalten werden.

Bei allen oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren können die nach Beendigung der erfindungsgemäßen Reaktionen erhaltenen Produkte, falls erwünscht, durch an sich bekannte Verfahren, wie durch Destillation, Umkristallisation oder Waschen mit Lösungsmitteln, gereinigt werden.

Bei allen oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren können die erhaltenen Organosiliciumverbindungen anschließend in an sich bekannten Reaktionen, die für die Silan- und Siloxan-Chemie typisch sind, wie Equilibrierung, Ligandenaustausch, Umes-  
terung, Dis- und Coproportionierung und Kondensation, weiter umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Organosiliciumverbindungen können für alle Zwecke eingesetzt wer-

den, für die auch bisher Organosiliciumverbindungen mit Alkingruppen eingesetzt worden sind. Insbesondere eignen sie sich zum Einsatz bei allen Verfahren zur Umsetzung von Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Verbindungen mit aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisenden organischen oder siliciumorganischen Verbindungen in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vernetzbare Massen, enthaltend

(A) Verbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen,

(C) Alkinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (III) und

(D) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernden Katalysator.

Die in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Verbindungen (A) und (B) werden bekanntermaßen so gewählt, dass eine Vernetzung möglich ist. So weist beispielsweise Verbindung (A) mindestens zwei aliphatisch ungesättigte Reste auf und Siloxan (B) mindestens drei Si-gebundene Wasserstoffatome oder Verbindung

(A) weist mindestens drei aliphatisch ungesättigte Reste auf und Siloxan (B) mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome.

Bei der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindung (A) kann es sich um siliciumfreie organische Verbindungen mit vorzugsweise mindestens zwei aliphatisch ungesättigten Gruppen wie auch um Organosiliciumverbindungen mit vorzugsweise mindestens zwei aliphatisch ungesättigten Gruppen handeln. Beispiele für organische Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Massen als Komponente (A) eingesetzt werden können, sind 1,3,5-

Trivinylcyclohexan, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 7-Methyl-3-methylen-1,6-octadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien, 4,7-Methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden, Methylcyclopentadien, 5-Vinyl-2-norbornen, Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, 1,3-Diisopropenylbenzol, vinylgruppenhaltiges Polybutadien, 1,4-Divinylcyclohexan, 1,3,5-Triallylbenzol, 1,3,5-Trivinylbenzol, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, 1,3,5-Triisopropenylbenzol, 1,4-Divinylbenzol, 3-Methyl-heptadien-(1,5), 3-Phenyl-hexadien-(1,5), 3-Vinyl-hexadien-(1,5) und 4,5-Dimethyl-4,5-diethyl-octadien-(1,7), N,N'-Methylen-bis-(acrylsäureamid), 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-propan-triacrylat, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-propan-trimethacrylat, Tripropylenglykol-diacrylat, Diallylether, Diallylamin, Diallylcarbonat, N,N'-Diallylharnstoff, Triallylamin, Tris(2-methylallyl)amin, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, Triallyl-s-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, Diallylmalonsäureester, Polyethylenglykol Diacrylat, Polyethylenglykol Dimethacrylat und Poly-(propylenglykol)methacrylat.

Vorzugsweise handelt es sich bei erfindungsgemäß eingesetzter Komponente (A) um aliphatisch ungesättigte Organosiliciumverbindungen, wobei alle bisher in additionsvernetzenden Massen verwendeten, aliphatisch ungesättigten Organosiliciumverbindungen eingesetzt werden können, wie auch beispielsweise Silicon-Blockcopolymere mit Harnstoffsegmenten, Silicon-Blockcopolymere mit Amid-Segmenten und/oder Imid-Segmenten und/oder Ester-Amid-Segmenten und/oder Polystyrol-Segmenten und/oder Silarylen-Segmenten und/oder Carboran-Segmenten und Silicon-Pfropfcopolymere mit Ether-Gruppen.

Als Organosiliciumverbindungen (A), die SiC-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufwei-

sen, werden vorzugsweise lineare oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



eingesetzt, wobei

**R** gleich oder verschieden sein kann und einen von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Rest bedeutet,

**R<sup>1</sup>** gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen,

gegebenenfalls substituierten, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung bedeutet,

**a** 0, 1, 2 oder 3 ist und

**b** 0, 1 oder 2 ist

mit der Maßgabe, dass die Summe a+b kleiner oder gleich 3 ist und im Durchschnitt mindestens 2 Reste **R<sup>1</sup>** je Molekül vorliegen.

Bei Rest **R** kann es sich um ein- oder mehrwertige Reste handeln, wobei die mehrwertigen Reste, wie bivalente, trivalente und tetravalente Reste, dann mehrere, wie etwa zwei, drei oder vier, Siloxy-Einheiten der Formel (I) miteinander verbinden.

**R** umfasst die einwertigen Reste -F, -Cl, -Br, -OR<sup>6</sup> und SiC-gebundene, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die mit Sauerstoffatomen oder der Gruppe -C(O)- unterbrochen sein können, sowie zweiwertige, beidseitig gemäß Formel (I) Si-gebundene Reste, wobei R<sup>6</sup> gleich eine für R<sup>6</sup> angegebene Bedeutung haben kann.

Falls es sich bei Rest **R** um SiC-gebundene, substituierte Kohlenwasserstoffreste handelt, sind als Substituenten Halogenatome, phosphorhaltige Reste, Cyanoreste, -OR<sup>6</sup>, -NR<sup>6</sup>-, -NR<sup>6</sup><sub>2</sub> und -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> mit R<sup>6</sup> gleich der obengenannten Bedeutung bevorzugt.

Beispiele für Reste **R** sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste **R** sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest und der Heptafluorisopropylrest, Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

Beispiele für **R** gleich zweiwertige, beidseitig gemäß Formel (I) Si-gebundene Reste sind solche, die sich von den voranstehend für Rest **R** genannten einwertigen Beispiele dadurch ableiten, dass eine zusätzliche Bindung durch Substitution eines Wasserstoffatoms erfolgt. Beispiele für derartige Reste sind  $-(CH_2)_o-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-C_6H_4-$ ,  $-CH(Ph)-CH_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-(CH_2)_o-C_6H_4-(CH_2)_o-$ ,  $-(CH_2)_o-C_6H_4-C_6H_4-(CH_2)_o-$ ,  $-(CH_2O)_p-$ ,  $-(CH_2CH_2O)_p-$ ,  $-(CH_2)_o-O_y-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O_y-(CH_2)_o-$ , wobei  $y$  0 oder 1 ist,  $o$  und  $p$  gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 10 sind sowie  $Ph$  gleich Phenylrest ist.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest **R** um einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasser-



stoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- oder Phenylrest.

Bei Rest  $R^1$  kann es sich um beliebige, einer Anlagerungsreaktion (Hydrosilylierung) mit einer SiH-funktionellen Verbindung zugängliche Gruppen handeln.

10

Falls es sich bei Rest  $R^1$  um SiC-gebundene, substituierte Kohlenwasserstoffreste handelt, sind als Substituenten Halogenatome, Cyanoeste und  $-OR^6$  bevorzugt, wobei  $R^6$  eine der obengenannten Bedeutung hat.

15

Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $R^1$  um Alkenyl- und Alkynylgruppen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, 1-Propenyl-, 5-Hexenyl-, Ethinyl-, Butadienyl-, Hexadienyl-, Cyclopentenyl-, Cyclopentadienyl-, Cyclohexenyl-, Vinylcyclohexylethyl-, Divinylcyclohexylethyl-, Norbornenyl-, Vinylphenyl- und Styrylreste, wobei Vinyl-, Allyl- und Hexenylreste besonders bevorzugt sind.

25

Das Molekulargewicht des Bestandteils (A) kann in weiten Grenzen variieren, etwa zwischen  $10^2$  und  $10^6$  g/mol. So kann es sich bei dem Bestandteil (A) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares alkenylfunktionelles Oligosiloxan, wie 1,2-Divinyltetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständige oder endständige Si-gebundene Vinylgruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan, z.B. mit einem Molekulargewicht von  $10^5$  g/mol (mittels NMR bestimmtes Zahlenmittel). Auch die Struktur der den Bestandteil (A) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermo-

30

lekularen, also oligomeren oder polymeren Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $R^1R_2SiO_{1/2}$ ,  $R^1RSiO_{2/2}$  und  $R_2SiO_{2/2}$  zusammengesetzt, wobei R und  $R^1$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln  $RSiO_{3/2}$ ,  $R^1SiO_{3/2}$  und  $SiO_{4/2}$  bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (A) genügender Siloxane eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt als Komponente (A) ist die Verwendung vinylfunktioneller, im wesentlichen linearer Polydiorganosiloxane mit einer Viskosität von 0,6 bis 500 000 000 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt von 10 bis 50 000 000 mm<sup>2</sup>/s, jeweils bei 25°C.

Als Organosiliciumverbindung (B) können alle hydrogenfunktionellen Organosiliciumverbindungen eingesetzt werden, die auch bisher in additionsvernetzbaren Massen eingesetzt worden sind. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (B) genügende Siloxane eingesetzt werden. Insbesondere können die den Bestandteil (B) bildenden Moleküle zusätzlich zu den obligaten SiH-Gruppen ggf. zugleich auch aliphatisch ungesättigte Gruppen enthalten.

Als Organosiliciumverbindungen (B), die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane enthaltend Einheiten der Formel



eingesetzt, wobei

$R^7$  gleich oder verschieden sein kann und eine oben für Rest R angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1, 2 oder 3 ist und

d 0, 1 oder 2 ist,

5 mit der Maßgabe, dass die Summe von c+d kleiner oder gleich 3 ist und im Mittel mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Organopolysiloxan (B) Si-gebundenen Wasserstoff im Bereich von 0,01 bis 1,7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Organopolysiloxans (B).

Das Molekulargewicht des Bestandteils (B) kann ebenfalls in weiten Grenzen variieren, etwa zwischen  $10^2$  und  $10^6$  g/mol. So kann es sich bei dem Bestandteil (B) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares SiH-funktionelles Oligosiloxan, wie Tetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständige oder endständige SiH-Gruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan oder ein SiH-Gruppen aufweisendes Siliconharz. Auch die Struktur der den Bestandteil (B) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren SiH-haltigen Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel  $R^7_3SiO_{1/2}$ ,  $HR^7_2SiO_{1/2}$ ,  $HR^7SiO_{2/2}$  und  $R^7_2SiO_{2/2}$  zusammengesetzt, wobei  $R^7$  die vorstehend angegebene Bedeutung hat. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln  $R^7SiO_{3/2}$ ,  $HSiO_{3/2}$  und  $SiO_{4/2}$  bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der erfindungsgemäß eingesetzten Komponente (B) um niedermolekulare, SiH-funktionelle Verbindungen, wie 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, Tetra-  
 5 kis(dimethylsiloxy)silan, 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan und Tetramethylcyclotetrasiloxan, sowie höhermolekularer, SiH-haltiger Siloxane, wie Poly(hydrogenmethyl)siloxan und Poly(dimethylhydrogenmethyl)siloxan mit einer Viskosität bei 25°C von 1 bis 1 000 000 mm<sup>2</sup>/s, oder analoge SiH-haltige Verbindungen, bei denen ein Teil der Methylgruppen durch 3,3,3-Trifluorpropyl- oder Phenylgruppen ersetzt ist.

Bestandteil (B) ist vorzugsweise in einer solchen Menge in den erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen enthalten, dass das Mol-  
 15 verhältnis von SiH-Gruppen zu aliphatisch ungesättigten Gruppen bei 0,1 bis 20, besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 5,0, liegt.

Bei der erfindungsgemäß eingesetzten Komponente (C) handelt es sich bevorzugt um Alkinolgruppen aufweisende Organopolysiloxane  
 20 enthaltend eine oder mehrere der Einheiten der Formel  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})_2\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})_3\text{SiO}_{1/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})\text{R}^2_1\text{SiO}_{2/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})_2\text{SiO}_{2/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4_{\text{h}})_1\text{SiO}_{3/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{O})\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2}$  und  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{O})_2\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$  sowie um Alkinolgruppen aufweisende Organopolysiloxane enthaltend eine oder mehrere der Einheiten der  
 25 Formel  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}_3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{O})_3\text{SiO}_{1/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}_3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{O})\text{R}^2_1\text{SiO}_{2/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}_3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{O})_2\text{SiO}_{2/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}_3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{O})_1\text{SiO}_{3/2}$ ,  $\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2}$ ,  $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$  und  $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ , wobei Alkinolgruppen auf-  
 30 weisende Organopolysiloxane enthaltend eine oder mehrere der Einheiten der Formel  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4)\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4)\text{R}^2_1\text{SiO}_{2/2}$ ,  $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R}^3)(\text{OH})-\text{R}^4_{\text{g}}-\text{X}-\text{R}^4)_1\text{SiO}_{3/2}$ ,  $(\text{H}-$

$C\equiv C-C(R^3)(OH)-R^4_g-O)R^2_2SiO_{1/2}$ ,  $(H-C\equiv C-C(R^3)(OH)-R^4_g-O)_3SiO_{1/2}$ ,  $(H-C\equiv C-C(R^3)(OH)-R^4_g-O)_1SiO_{3/2}$ ,  $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ ,  $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$ ,  $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$ ,  $(CF_3-CH_2-CH_2)_2SiO_{2/2}$ ,  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ ,  $CH_3SiO_{3/2}$  besonders bevorzugt sind, mit  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $g$ ,  $h$  und  $X$  gleich eine der oben dafür angegebenen Bedeutungen.

Die erfindungsgemäßen Massen enthalten Bestandteil (C) in Mengen von bevorzugt 0,0001 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,02 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf Bestandteil (A).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten (A) und (B) sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Chemie gängigen Verfahren herstellbar.

Als erfindungsgemäß eingesetzte Komponente (D) können alle Katalysatoren verwendet werden, die auch bisher in durch Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung vernetzbaren Massen eingesetzt worden sind.

Bevorzugt handelt es sich bei den Komponente (D) um Hydrosilylierungskatalysatoren aus der Gruppe 8, 9 oder 10 im Periodensystem. Hierbei können Metalle und deren Verbindungen, wie Platin, Rhodium, Palladium, Eisen, Ruthenium und Iridium, vorzugsweise Platin, eingesetzt werden. Die Metalle können gegebenenfalls auf feinteiligen Trägermaterialien, wie Aktivkohle, Metalloxiden, wie Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, fixiert sein.

Vorzugsweise werden als Hydrosilylierungskatalysatoren (D) Platin und Platinverbindungen verwendet, wobei es sich besonders bevorzugt um solche Platinverbindungen handelt, die in Polyorganosiloxanen löslich sind. Als lösliche Platinverbindungen können beispielsweise die Platin-Olefin-Komplexe der Formeln  $(PtCl_2.Olefin)_2$  und  $H(PtCl_3.Olefin)$  verwendet werden, wobei be-

vorzugt Alkene mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, Propylen, Isomere des Butens und Octens oder Cycloalkane mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, eingesetzt werden. Weitere lösliche Platin-Katalysatoren sind der Platin-Cyclopropan-Komplex der Formel  $(\text{PtCl}_2\text{C}_3\text{H}_6)_2$ , die Umsetzungsprodukte von Hexachloroplatinsäure mit Alkoholen, Ethern und Aldehyden bzw. Mischungen derselben oder das Umsetzungsprodukt von Hexachloroplatinsäure mit Methylvinylcyclotetrasiloxan in Gegenwart von Natriumbicarbonat in ethanolischer Lösung. Auch Platin-Katalysatoren mit Phosphor-, Schwefel- und Aminliganden können verwendet werden, wie z.B.  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ . Besonders bevorzugt als Komponente (D) sind Komplexe des Platins mit Vinylsiloxanen, wie sym-Divinyltetramethyldisiloxan.

Die Menge des erfindungsgemäß eingesetzten Hydrosilylierungskatalysators (D) richtet sich nach der gewünschten Vernetzungsgeschwindigkeit und der jeweiligen Verwendung sowie ökonomischen Gesichtspunkten. Die erfindungsgemäßen Massen enthalten Platin-katalysatoren (D) vorzugsweise in solchen Mengen, dass ein Platiningehalt von 0,05 bis 500 Gewichts-ppm (= Gewichtsteile je Million Gewichtsteile), besonders bevorzugt 0,5 bis 120 Gewichts-ppm, insbesondere 1 bis 50 Gewichts-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Masse, resultiert.

Außer den Komponenten (A) bis (D) können die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen noch alle weiteren Stoffe enthalten, die auch bisher zur Herstellung von additionsvernetzbaaren Massen eingesetzt wurden.

Beispiele für verstärkende Füllstoffe, die als Komponente (E) in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzt werden können, sind pyrogene oder gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von

mindestens 50 m<sup>2</sup>/g sowie Ruße und Aktivkohlen wie Furnace-Ruß und Acetylen-Ruß, wobei pyrogene und gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g bevorzugt sind.

- 5 Die genannten Kieselsäurefüllstoffe können hydrophilen Charakter haben oder nach bekannten Verfahren hydrophobiert sein. Beim Einmischen hydrophiler Füllstoffe ist die Zugabe eines Hydrophobierungsmittels erforderlich.
- 10 Der Gehalt der erfindungsgemäßen vernetzbaren Masse an aktiv verstärkendem Füllstoff (E) liegt im Bereich von 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise bei 0 bis 50 Gew.-%.

- Die erfindungsgemäße Masse kann wahlweise als Bestandteil (F)
- 15 weitere Zusätze zu einem Anteil von 0 bis 96 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 40 Gew.-%, enthalten. Diese Zusätze können z.B. inaktive Füllstoffe, harzartige Polyorganosiloxane, die von den Organosiliciumverbindungen (A) und (B) verschieden sind und bevorzugt aus R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>, SiO<sub>4/4</sub> und/oder RSiO<sub>3/2</sub> und gegebenen-
  - 20 falls R<sup>1</sup>R<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub> bestehen, wobei R und R<sup>1</sup> eine der obengenannten Bedeutungen hat, Dispergierhilfsmittel, Lösungsmittel, Haftvermittler, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher, organische Polymere, Hitzestabilisatoren, Füllstoffe für Wärmeleitfähigkeit usw. sein. Hierzu zählen Zusätze, wie Quarzmehl, Diatomeenerde, To-
  - 25 ne, Kreide, Lithopone, Ruße, Graphit, Metalloxide, wie Aluminiumoxid und Siliciumoxid, Metallcarbonate, Nitride, wie Metallnitride und Bornitrid, Carbide, wie Borcarbid und Siliciumcarbid, Metallsulfate, Metallsalze von Carbonsäuren, Metallstäube, Fasern, wie Glasfasern und Kunststofffasern, Kunststoffpulver,
  - 30 Farbstoffe und Pigmente.

Enthalten sein können des weiteren Zusätze (G), die der weiteren gezielten Einstellung der Verarbeitungszeit, Anspringtempe-

ratur und Vernetzungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Massen dienen. Diese Inhibitoren und Stabilisatoren sind auf dem Gebiet der additionsvernetzenden Massen sehr gut bekannt. Beispiele gebräuchlicher Inhibitoren sind acetylenische Alkohole, wie 1-Ethynyl-1-cyclohexanol, 2-Methyl-3-butin-2-ol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 3-Methyl-1-dodecin-3-ol, Polymethylvinylcyclosiloxane, wie 1,3,5,7-Tetravinyltetramethyltetracyclosiloxan, niedermolekulare Siliconöle mit MethylvinylSiO<sub>2/2</sub>-Gruppen und/oder R<sub>2</sub>vinylSiO<sub>1/2</sub>-Endgruppen, wie Divinyltetramethyldisiloxan, Tetravinylldimethyldisiloxan, Trialkylcyanurate, Alkylmaleate, wie Diallylmalate, Dimethylmaleat und Diethylmaleat, Alkylfumarate, wie Diallylfumarat und Diethylfumarat, organische Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid und Pinanhydroperoxid, organische Peroxide, organische Sulfoxide, organische Amine, Diamine und Amide, Phosphane und Phosphite, Nitrile, Triazole, Diaziridine und Oxime.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Massen um solche, die

- (A) Verbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,
  - (B) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen,
  - (C) Alkinolgruppen aufweisende Organopolysiloxane enthaltend Einheiten der Formel (III),
  - (D) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernden Katalysator, gegebenenfalls
  - (E) verstärkende Füllstoffe, gegebenenfalls
  - (F) weitere Bestandteile
- enthalten.



Falls die erfindungsgemäßen Massen für Beschichtungen eingesetzt werden sollen, handelt es sich bevorzugt um solche, die  
(A) Verbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

5 (B) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen,

(C) Alkinolgruppen aufweisende Organopolysiloxane enthaltend Einheiten der Formel (III),

(D) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernden Katalysator,

10 (E) pyrogene oder gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g und /oder

(F) harzartige Poldimethylsiloxane, welche aus R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>, SiO<sub>4/4</sub> und gegebenenfalls R<sup>1</sup>R<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub> aufgebaut sind, enthalten.

15 Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Massen um solche, die aus

(A) im wesentlichen linearen Verbindungen, die im Mittel mindestens zwei Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

20 (B) Organopolysiloxanen mit im Mittel mindestens zwei Si-gebundenen Wasserstoffatomen,

(C) Alkinolgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen enthaltend Einheiten der Formel (III),

(D) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernden Katalysatoren,

25 gegebenenfalls

(E) verstärkenden Füllstoffen,

gegebenenfalls

(F) weiteren Bestandteilen sowie

30 gegebenenfalls

(G) Inhibitoren und/oder Stabilisatoren bestehen.

Die erfindungsgemäßen Massen können, falls erwünscht, in Flüssigkeiten gelöst, dispergiert, suspendiert oder emulgiert werden. Die erfindungsgemäßen Massen können - insbesondere je nach Viskosität der Bestandteile sowie Füllstoffgehalt - niedrigviskos und gießbar sein, eine pastöse Konsistenz aufweisen, pulverförmig sein oder auch geschmeidige, hochviskose Massen darstellen, wie dies bekanntermaßen bei den in Fachkreisen häufig als RTV-1, RTV-2, LSR und HTV bezeichneten Massen der Fall sein kann. Insbesondere können die erfindungsgemäßen Massen, falls sie hochviskos sind, in Form eines Granulates zubereitet werden. Hierbei kann das einzelne Granulatteilchen alle Komponenten enthalten oder die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten (D) und (B) sind getrennt in verschiedenen Granulatteilchen eingearbeitet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen kann nach bekannten Verfahren erfolgen, wie beispielsweise durch gleichmäßiges Vermischen der einzelnen Komponenten. Die Vermischung erfolgt dabei vorzugsweise abhängig von der Viskosität von (A), z.B. mit einem Rührer, in einem Dissolver, auf einer Walze oder in einem Knetter.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten (A) bis (G) kann es sich jeweils um eine einzelne Art einer solchen Komponente, wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten einer solchen Komponente handeln.

Die erfindungsgemäßen, durch Anlagern von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindungen, vernetzbaren Massen können unter den gleichen Bedingungen vernetzen gelassen werden wie die bisher bekannten durch Hydrosilylierungsreaktion vernetzbaren Massen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Temperaturen von 50 bis 220°C, besonders bevorzugt von 100 bis

190°C, und einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa von 900 bis 1100 hPa. Es können aber auch höhere oder niedrigere Temperaturen und Drücke angewendet werden. Die Vernetzung kann auch photochemisch mit energiereicher Strahlung, wie z.B.

5 sichtbarem Licht mit kurzen Wellenlängen und UV-Licht, oder mit einer Kombination aus thermischer und photochemischer Anregung durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper hergestellt durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen.

Die elastomeren Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formkörper umfassen gleichfalls das gesamte Spektrum, beginnend bei extrem weichen Silicongelen über gummiartige Materialien bis hin zu hochvernetzten Siliconen mit glasartigem Verhalten.

Die erfindungsgemäßen Massen sowie die erfindungsgemäß daraus hergestellten Vernetzungsprodukte können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher zu Elastomeren vernetzbare Organopolysiloxanmassen bzw. Elastomere verwendet wurden. Dies umfasst beispielsweise die Siliconbeschichtung bzw. Imprägnierung beliebiger Substrate, die Herstellung von Formteilen, z.B. im Spritzgussverfahren, Vakuumextrusionsverfahren, Extrusionsverfahren, Formgießen und Formpressen, Abformungen sowie die Verwendung als Dicht-, Einbett- und Vergussmassen.

Die erfindungsgemäßen Alkinolgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen haben den Vorteil, dass sie in flüssigen Organopolysiloxanen löslich sind.

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Alkinolgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen den Vorteil, dass mit geeig-

neten Katalysatoren Alkin-Oligomerisierungen und Alkin-Methatesereaktionen durchführbar sind.

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Alkinolgruppen aufweisenden Organopolysiloxane den Vorteil, dass sie thermisch zu Elastomeren vernetzt werden können.

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Alkinolgruppen aufweisenden Organopolysiloxane den Vorteil, dass sie mit Alkin-Oligomerisierungskatalysatoren zu Elastomeren vernetzt werden können.

Ferner haben die erfindungsgemäßen Alkinolgruppen aufweisenden Organopolysiloxane den Vorteil, dass sie durch Alkin-Alkohol-Additionsreaktionen zu Elastomeren vernetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Alkinolgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen haben den Vorteil, dass mit ihrem Einsatz Siliciummassen erhalten werden, die lange Topfzeiten im Bulk und/oder in dünnen Schichten bei Raumtemperatur in Kombination mit schnellen Vernetzungsgeschwindigkeiten bei erhöhten Temperaturen aufweisen und deren Topfzeiten und Vernetzungscharakteristika unabhängig von der Lagerung sind.

Die in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Alkinolgruppen aufweisenden Organopolysiloxane haben den Vorteil, dass sie schwer flüchtig sind und einen niedrigen Dampfdruck aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Massen haben den Vorteil, dass sie sowohl in dünnen Schichten, als auch im Bulk lange Topfzeiten bei Raumtemperatur aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Massen haben des weiteren den Vorteil, dass sie bei erhöhten Temperaturen zügig vernetzen.

Ferner haben die erfindungsgemäßen Massen den Vorteil, dass sie lagerstabil sind und sich die Vernetzungscharakteristik während einer Lagerung bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck nicht verändert.

Die erfindungsgemäßen Massen haben den Vorteil, dass diese bei zweikomponentiger Formulierung nach Vermischen der beiden Komponenten eine vernetzungsfähige Masse ergeben, deren Verarbeitbarkeit über einen langen Zeitraum hinweg bei 25°C und Umgebungsdruck bestehen bleibt und erst bei erhöhter Temperatur rasch vernetzt.

In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 20°C, bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

Im folgenden beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 25°C.

**Vi** bedeutet Vinylrest,

**Me** bedeutet Methylrest und

**Ph** bedeutet Phenylrest.

**d**: Tage

**s**: Sekunden

**Beispiel 1**

Herstellung eines Alkinolgruppen aufweisenden Siloxans (Inhibitor 1)

10 Teile 3-Methyl-1-buten-3,4-diol, hergestellt nach D. Miller,  
5 J. Chem. Soc. (C) (1969) 12-15, und 10,4 Teile Triethylamin  
wurden mit 75 ml Toluol versetzt. Bei einer Temperatur von 0°C  
wurden 138 Teile Chlorsiloxan in 75 ml Toluol gelöst innerhalb  
von 40 Minuten zugetropft. Beim Chlorsiloxan handelte es sich  
gemäß  $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$ -NMR um ein Siloxan-Polymer, bestehend aus  
10  $-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-$ ,  $-\text{O}-\text{SiCl}(\text{Me})_2$  und  $-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_3$  Einheiten im Mol-  
verhältnis 17,7:1,01:0,99.

Die Reaktionsmischung wurde anschließend 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor sie filtriert wurde, um ausgefallenes Triethylammoniumchlorid abzutrennen. Zuletzt wurde das Toluol  
15 im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt.

Gemäß der  $^1\text{H}$ - NMR- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein alkinolgruppen-haltiges Siloxanpolymer, bestehend aus  $-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-$ ,  $-\text{O}-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})(\text{Me})_2$  und  $-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_3$  Einheiten im Molverhältnis 27,1:0,85:1,15.

20

**Beispiel 2**

50,0 Teile eines Vinyltrimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 20 Pa's, 0,637 Teile Inhibitor 1 (das entspricht 92 Mol Alkinol pro mol Platin) und 1,0  
25 Teile SiH-Vernetzer wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Rührers der Firma Janke & Kunkel IKA-Labortechnik, TYP RE 162 homogen vermischt, wobei der SiH-Vernetzer ein Mischpolymerisat aus Dimethylsiloxy- und Methylhydrogensiloxy- und Trimethylsiloxy-Einheiten mit einer Viskosität von 330 mPa's und einem Ge-  
30 halt an Si-gebundenem Wasserstoff von 0,46 Gew.-% war. Anschließend wurden 0,051 Teile Karstedt-Katalysator (bezogen auf den Platingehalt: ca. 1%-ige Lösung in Toluol) eingerührt. Bei dem Karstedt-Katalysator handelt es sich um einen Platin-1,3-

Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex, der z.B. in J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3693-3703 beschrieben ist.

#### **Vergleichsbeispiel 1**

- 5 Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, dass anstelle von Inhibitor 1 0,03 Teile 1-Ethynyl-1-cyclohexanol (das entspricht 92 Mol Alkinol pro mol Platin) eingerührt wurden.

#### **10 Vergleichsbeispiel 2**

Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, dass anstelle von Inhibitor 1 0,024 Teile 3-Methyl-1-butin-3,4-diol eingerührt wurden.

#### **15 Vergleichsbeispiel 3**

Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, dass anstelle von Inhibitor 1 0,047 Teile 3-Methyl-1-dodecin-3-ol eingerührt wurden.

#### **20 Beispiel 4**

##### **Vernetzungs- und Topfzeitversuche**

- Die thermischen Härtungseigenschaften der in den Beispielen 2 und 6 sowie in den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 hergestellten Siliconmassen wurden mit einem Dynamic Analyzer RDA II, der Fa. Rheometrics mit einer Aufheizkurve von 30 bis 200°C und mit einer Heizrate von 5°C/Minute gemessen. Die Zeit bzw. die Temperatur, die dem 50 %-Wert des maximalen Drehmomentes entspricht, wurde  $t_{50}$ -Wert [min] bzw.  $T_{50}$ -Wert [°C] definiert. Zur quantitativen Ermittlung der Topfzeit (TZ) wurden die hergestellten Formulierungen jeweils bei Raumtemperatur (RT) und 50°C gelagert, wobei die Zeitdauer (gemessen in Tagen) bis zur Verdoppelung des Anfangswertes der Viskosität ermittelt wurde. Die Dünnschichttopfzeiten (DTZ) wurden bestimmt, indem die Si-

liconmasse mit einem 100 µm Rakel auf eine Glasplatte aufgetragen und bei Raumtemperatur gelagert wurde. Bestimmt wurde die Zeitdauer, bis die jeweilige Masse nicht mehr klebrig war. Die Messergebnisse werden in Tabelle 1 dargestellt.

5

**Tabelle 1**

Mischung	t <sub>50</sub> [min]	T <sub>50</sub> [°C]	TZ bei 50°C	TZ bei RT	DTZ
Beispiel 2	19,0	120,5	2 d	57 d	12 d
Vergleichsbeispiel 1	18,8	119,4	0,5 d	12 d	0,2 d
Vergleichsbeispiel 2	20,1	125,9	1 d	4 d	1,5 d
Vergleichsbeispiel 3	19,9	125,1	1 d	32 d	1 d
Beispiel 6	-	127,4	4 d	73 d	18 d

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, werden mit den Massen gemäß Beispiel 2 und 6 mit Abstand die längsten Topfzeiten erhalten und zwar sowohl bei der RT- als auch bei der 50°C- und bei der Dünnschicht-Lagerung, während die T<sub>50</sub>- und t<sub>50</sub>-Werte aller Proben in einem ähnlichen Bereich liegen.

Um den Einfluss der Flüchtigkeit der unterschiedlichen Inhibitoren auf die Topfzeit und Vernetzungscharakteristik bei Lagerung zu untersuchen, wurden die Mischungen aus Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1, jeweils ohne den Karstedt-Katalysator hergestellt und 2 Monate in einem PE-Becher bei Raumtemperatur gelagert. Nach der Lagerung wurden die Mischungen mit dem Karstedt-Katalysator versetzt und die Härtungseigenschaften und Topfzeiten wurden anhand der oben beschriebenen Verfahrensweisen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 ersichtlich.

**Tabelle 2**

Mischung	T <sub>50</sub> [°C]	TZ bei 50°C	TZ bei RT	DTZ
Beispiel 2 nach Lagerung	118,5	2 d	53 d	11 d



Vergleichsbeispiel 1 nach Lagerung	114,1	0,2 d	5 d	0 d
---------------------------------------	-------	-------	-----	-----

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, bleiben die Härtungseigenschaften und Topfzeiten im Falle der Massen gemäß Beispiel 2 relativ konstant, während beim Vergleichsbeispiel 1 bedingt durch die Flüchtigkeit des Inhibitors die Topfzeiten stark verkürzt werden.

### Beispiel 3

589,4 Teile eines Vinyltrimethylsiloxyl-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Brabender-Plastizität von 630 mdk entsprechend einer mittleren Molmasse von ca. 500000 g/mol wurden mit 252,6 Teile einer hydrophoben pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche nach BET von 300 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 3,95 Gew.-%, die in Portionen zudosiert wurde, 4 Stunden in einem Knetter zu einer homogenen Masse vermischt.

500 Teile der so erhaltenen Grundmasse wurden auf einer Walze bei einer Temperatur von 20°C mit 5,4 Teile Inhibitor 1, 7,5 Teile SiH-Vernetzer und 0,002 Teile Karstedt-Katalysator (1 %ig bezogen auf Platin in Toluol gelöst) zu einer homogenen Masse vermischt, wobei als der SiH-Vernetzer ein Mischpolymerisat aus Dimethylsiloxyl-, Methylhydrogensiloxyl- und Trimethylsiloxyl-Einheiten mit einer Viskosität von 310 mPa·s bei 25°C und einem Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff von 0,46 Gew.-% war.

### Vergleichsbeispiel 4

Die in Beispiel 3 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, dass anstelle von Inhibitor 1 0,25 Teile 1-Ethynyl-1-cyclohexanol eingerührt wurden. Somit liegen in Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 4 die gleichen molaren Mengen an Alkinol-Gruppen vor.

Die thermischen Härtungseigenschaften der in den Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 4 hergestellten Siliconmassen wurden mit einem Goettfert-Elastograph gemessen.

Zur quantitativen Ermittlung der Lagerbarkeit wurden die hergestellten Formulierungen bei Raumtemperatur (RT) und 50°C gelagert, wobei die Zeitdauer (gemessen in Tagen) bis zur Verdoppelung des Anfangswertes der Viskosität ermittelt wurde. Die Messergebnisse werden in Tabelle 3 dargestellt.

10 **Tabelle 3**

Mischung	$a_T$ [°C]	$t_{90}$ [s]	TZ bei 50°C	TZ bei RT
Beispiel 3	119	30	5 d	82 d
Vergleichsbeispiel 4	118	31	1,5 d	8 d

Die Anspringtemperatur  $a_T$  wurde mit einer Heizrate von 10°C/min bestimmt. Die Temperatur, die dem 4%-Wert des maximalen Drehmomentes entspricht, wurde als Anspringtemperatur definiert.

15 Die Bestimmung des  $t_{90}$ -Wertes erfolgte nach DIN 53529 T3. Die Dauer vom Beginn der Härtung bis 90% ( $t_{90}$ -Wert) des maximalen Drehmoments wurde dabei bei 180°C ermittelt.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, weisen die Massen gemäß Beispiel 3 bei ähnlichen Vernetzungscharakteristiken wesentlich längere Topfzeiten auf.

### Beispiel 5

25,6 Teile  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ , 33,2 Teile 3-Chlorpropyltrimethylsilan, 3,0 Teile Natriumjodid, 27,6 Teile Kaliumcarbonat, wasserfrei, und 200 Teile Methylethylketon, getrocknet, wurden vermischt und unter Stickstoffatmosphäre 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum bei 30 Raumtemperatur eingeeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum frakti-

oniert destilliert. Laut NMR und MS weist die erhaltene Verbindung folgende Struktur auf:  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

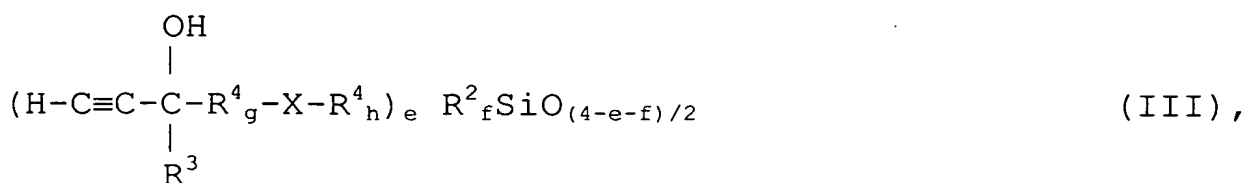
## 5 Beispiel 6

In einem Laborkneteter wurden 255 Teile eines Vinyltrimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 20 000 mm<sup>2</sup>/s vorgelegt, auf 150°C aufgeheizt und mit 180 Teile einer hydrophoben pyrogenen Kieselsäure mit einer spezifischen  
 10 Oberfläche nach BET von 300 m<sup>2</sup>/g und einem Kohlenstoffgehalt von 3,95 Gew.-%, versetzt. Es entstand eine hochviskose Masse, die anschließend mit 165 Teilen des oben genannten Polydimethylsiloxans verdünnt wurde. Durch Kneten unter Vakuum (10 mbar) bei 150°C wurden während einer Stunde flüchtige Bestand-  
 15 teile entfernt.

488,1 Teile der so hergestellten Grundmasse wurden auf der Walze mit 0,280 Teile Inhibitor aus Beispiel 5 (das entspricht 92 Mol Alkinol pro mol Platin), 10,95 Teile SiH-Vernetzer und 0,244 Teile Karstedt-Katalysator (bezogen auf Platin: 1%-ig in  
 20 Toluol) zu einer homogenen Masse vermischt, wobei der SiH-Vernetzer ein Mischpolymerisat aus Phenylmethylsiloxy- und Methylhydrogensiloxyl- und Trimethylsiloxyl-Einheiten mit einer Viskosität von 400 mm<sup>2</sup>/s und einem Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff von 0,46 Gew.-% war.

**Patentansprüche**

1. Alkinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel



wobei

**R<sup>2</sup>** gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom, Reste -OR<sup>5</sup> oder gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

**R<sup>3</sup>** gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom, Halogenatom, Reste -OR<sup>5</sup> oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

**R<sup>4</sup>** gleich oder verschieden sein kann und ein zweiwertiger organischer Rest ist,

**X** gleich oder verschieden sein kann und -O-, -S-, -OC(=O)-, -N(R<sup>6</sup>)- oder -N(R<sup>6</sup>)-C(=O)- ist,

**R<sup>5</sup>** gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

**R<sup>6</sup>** gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet,

**e** 0, 1, 2 oder 3 ist,

**f** 0, 1, 2 oder 3 ist,

**g** 0 oder eine ganze Zahl ist und

**h** 0 oder eine ganze Zahl bedeutet,

mit der Maßgabe, dass die Summe  $e+f$  kleiner oder gleich 4 ist und die Organosiliciumverbindung mindestens eine Einheit der Formel (III) mit  $e$  verschieden Null aufweist.

5 2. Organosiliciumverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei X um -O- handelt.

3. Organosiliciumverbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Organopolysiloxane handelt.

10

4. Vernetzbare Massen, enthaltend

(A) Verbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoff-  
15 atomen,

(C) Alkinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (III) und

(D) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernden Katalysator.

20

5. Vernetzbare Massen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Komponente (A) um aliphatisch ungesättigte Organosiliciumverbindungen handelt.

25 6. Vernetzbare Massen gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass Bestandteil (C) in Mengen von 0,0001 bis 70 Gew.-%, bezogen auf Bestandteil (A), enthalten ist.

7. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4  
30 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass, es sich um solche handelt, die

(A) Verbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen,

(C) Alkinolgruppen aufweisende Organopolysiloxane enthaltend Einheiten der Formel (III),

(D) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernden Katalysator,

5 gegebenenfalls

(E) verstärkende Füllstoffe,  
gegebenenfalls

(F) weitere Bestandteile  
enthalten.

10

8. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass, es sich um solche handelt, die aus

(A) im wesentlichen linearen Verbindungen, die im Mittel mindestens zwei Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Organopolysiloxanen mit im Mittel mindestens zwei Si-gebundenen Wasserstoffatomen,

(C) Alkinolgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen enthaltend Einheiten der Formel (III),

(D) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernden Katalysatoren,

gegebenenfalls

(E) verstärkenden Füllstoffen,

gegebenenfalls

(F) weiteren Bestandteilen sowie  
gegebenenfalls

(G) Inhibitoren und/oder Stabilisatoren  
bestehen.

30

9. Formkörper hergestellt durch Vernetzung der Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8.

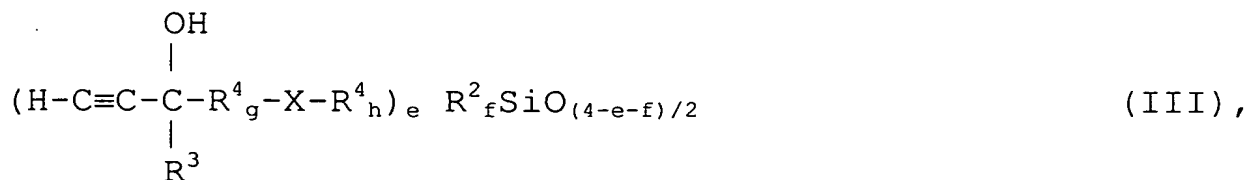
# Zusammenfassung

## Alkinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen sowie deren Verwendung in vernetzbaren Massen

5

Alkinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel

10



15

wobei die Reste und Indices die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung in durch Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung vernetzbare Siliconmassen sowie daraus hergestellte Formkörper.

20